

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup>:</p> <p>C07C 29/141, 29/145, 31/20, 31/12, 31/27, 31/125</p>		A1	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 95/32171</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 30. November 1995 (30.11.95)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP95/01920</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 19. Mai 1995 (19.05.95)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: P 44 17 622.8 19. Mai 1994 (19.05.94) DE</p>		<p>(74) Anwalt: GEISSLER, Bernhard; Bardehle &amp; Partner, Galileiplatz 1, D-81679 München (DE).</p> <p>(81) Bestimmungsstaaten: CN, JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p>	
<p>(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): BASF AK- TIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und</p> <p>(75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): BRUDERMÜLLER, Martin [DE/DE]; Riegeler Weg 4, D-68239 Mannheim (DE). IRGANG, Matthias [DE/DE]; Andreas-Hofer-Weg 41, D-69121 Heidelberg (DE). SCHMIDT-RÄDDE, Martin [DE/DE]; Beethovenstrasse 19, D-67259 Beindersheim (DE). MERGER, Franz [DE/DE]; Max-Slevogt-Strasse 25, D-67227 Frankenthal (DE). WITZEL, Tom [DE/DE]; Kriemhildstrasse 34, D-67069 Ludwigshafen (DE). KRATZ, Detlef [DE/DE]; Eckener Strasse 2, D-69121 Heidelberg (DE). DANZ, Eckehard [DE/DE]; Hermann-Hesse-Strasse 42, D-67071 Ludwigshafen (DE). WITTWER, Arnold [DE/DE]; Ginsterweg 13, D-67434 Neustadt (DE).</p>		<p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Mit geänderten Ansprüchen.</i></p>	
<p>(54) Title: ALCOHOL PREPARATION PROCESS</p> <p>(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ALKOHOLEN</p> <p>(57) Abstract</p> <p>An alcohol preparation process is disclosed by catalytic hydrogenation of the corresponding carbonyl compounds at high temperature and pressure in liquid phase. A catalyst is used that contains copper on a SiO<sub>2</sub>-containing substrate in the presence or absence of one or several elements selected among magnesium, barium, zinc or chromium.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Verfahren zur Herstellung von Alkoholen durch die katalytische Hydrierung der entsprechenden Carbonylverbindungen bei erhöhter Temperatur und bei erhöhtem Druck in flüssiger Phase, wobei man einen Katalysator verwendet, der Kupfer auf einem SiO<sub>2</sub>-haltigen Trägermaterial in An- oder Abwesenheit eines oder mehrerer der Elemente Magnesium, Barium, Zink oder Chrom enthält.</p>			

***LEDIGLICH ZUR INFORMATION***

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Maili	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

5

---

Verfahren zur Herstellung von Alkoholen

---

10

15 Vorliegende Erfindung bezieht sich auf die Herstellung von Alkoholen durch katalytische Hydrierung der entsprechenden Carbonylverbindungen. Insbesondere bezieht sich die Erfindung auf die Verwendung neuartiger Katalysatoren für diese Hydrierung.

20 Die vorliegende Erfindung stellt insbesondere ein neuartiges Verfahren zur Herstellung von Diolen aus den entsprechenden Aldehyden bereit. Besonderes Anwendungsgebiet ist die Herstellung von Propandiolen.

Propandiole und ihr technisch wichtigster Vertreter, das Neopentylglykol, 25 sind Zwischenprodukte mit einem breiten Spektrum von Anwendungen in der Kunststoffindustrie, insbesondere bei Synthesefasern, Polyurethanen und Weichmachern.

Die Herstellung von Neopentylglykol erfolgt durch Kondensation von 30 Isobutyraldehyd mit Formaldehyd und anschließende katalytische Hydrierung des entstandenen Hydroxypivalinaldehyds. Diese Hydrierung ist bereits vielfach beschrieben worden.

Als katalytisch wirksame Elemente für die Hydrierung von Alkoholen 35 sind Ni, Ru, Pt, Re und Cu bereits bekannt.

Ni-haltige Katalysatoren sind in den Patenten DE 19 57 592 (1971), DE 20 54 601 (1972) und SE 454 171 (1988) genannt. In DE 16 43 856 wird die Hydrierung von gesättigten und ungesättigten Aldehyden zu Alkoholen an kombinierten Cu/Ni-Trägerkatalysatoren in der Gasphase beschrieben. Ein Nachteil Ni-haltiger Katalysatoren ist jedoch ihre erhebliche Neigung zur Bildung von Nebenprodukten, wie sie in EP 0 044 412 dargestellt ist.

Edelmetall-haltige Katalysatoren werden in EP 0 343 475 (Pt-Ru-W), EP 0 373 938 (Re) und SU 361998 (Ru-Ni-Cr) beschrieben. Aufgrund ihres hohen Preises sind diese Katalysatoren für den großtechnischen Einsatz allerdings wenig geeignet.

Kupfer-haltige Katalysatoren bilden aufgrund ihrer vielfältigen Vorteile gegenüber Nickel und Edelmetall enthaltenden Katalysatoren die praktisch wichtigste Gruppe von Hydrier-Katalysatoren für die Alkoholherstellung. Dabei werden vor allem Cu-Cr-Katalysatoren vielfach eingesetzt. Diese weisen allerdings den Nachteil auf, daß nur mit relativ hohen Drücken und Temperaturen während der Hydrierung hohe Raum-Zeit-Ausbeuten zu erreichen sind. Katalysatoren dieses Typs werden in US 4,855,515, DE 18 04 984 und JP 49 011 684 beschrieben.

Auch bei diesen Katalysatoren wurde aber eine erhöhte Neigung zur Bildung von Nebenprodukten beobachtet und in DE 40 37 729 und US 4,666,879 beschrieben.

Die Eigenschaften des Katalysators hängen aber nicht nur von der Wahl der katalytisch wirksamen Komponente, sondern auch entscheidend von der Wahl des Trägermaterials ab.

So werden Kupfer-Katalysatoren mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oder  $\text{ZnO}$  enthaltenden Trägermaterialien in den EP 0 044 444 ( $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ), EP 0 044 412 ( $\text{CuO}/\text{ZnO}$ ) und EP 0 484 800 ( $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{ZrO}_2$ ) beschrieben. Dabei zeigen die  $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ - und die  $\text{CuO}/\text{ZnO}$ -Katalysatoren zwar anfangs hohe Aktivität und Selektivität, aber auch eine starke Alterung. Ein weiteres Problem bei  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -haltigen Katalysatoren stellt die bei höheren Temperaturen auftretende Rehydratisierung dar, die durch den Einsatz des Eduktes in wässriger Lösung bedingt ist und zu einem Zerfall der Katalysatoren führen kann.

10

Durch Einsatz von  $\text{ZrO}_2$ -haltigem Trägermaterial erhält man zwar stabile Katalysatoren, die allerdings infolge des hohen Gehalts an  $\text{ZrO}_2$  ein fast doppelt so großes Schüttgewicht wie die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -haltigen Katalysatoren aufweisen.

15

Die Eigenschaften der verwendeten Kupfer-Katalysatoren hängen aber neben der Wahl der Aktivkomponente und der Gesamtzusammensetzung auch entscheidend von den Bedingungen des Herstellungsverfahrens ab. Eine Reihe von Verfahren zur Herstellung von Kupfer-Katalysatoren für die Hydrierung von Carbonylverbindungen ist bereits bekannt.

20 So beschreibt DE 41 42 897 die Herstellung von Kupfer-Katalysatoren mit kleinen Kupferpartikeln und einer entsprechend hohen wirksamen Oberfläche des Katalysatormaterials durch Auffällung der kupferhaltigen Komponente. Dieses Verfahren führt jedoch trotz erheblichen Aufwandes in der Regel zu unbefriedigenden Ergebnissen.

Nach EP 0 006 313 können kleine Kupfer-Kristallite auch durch Auf-25 fällung einer Kupferverbindung bei erhöhter Temperatur auf ein inertes Trägermaterial erreicht werden.

Die Herstellung von Katalysatoren mit hohen Kupfergehalten durch Auffällung wird darüber hinaus auch in FR 1520584 beschrieben.

In US 3,701,739 wird ein Verfahren zur Herstellung von Cu/Zn-Katalysatoren durch Agglomeration von Kupfer-haltigen Teilchen im Wirbelbett und anschließende Zersetzung der Agglomerationskomponenten beschrieben. Nachteil derart hergestellter Katalysatoren ist aber ihre geringere mechanische Härte.

10 Wichtige Kriterien für die Eignung der in diesen Verfahren einsetzbaren Katalysatoren sind nicht nur deren Aktivität und Selektivität für die katalysierte Umsetzung, sondern auch deren mechanische Eigenschaften, wie Härte und Abriebfestigkeit. Die mechanischen Eigenschaften der verwendeten Katalysatoren sind für die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens 15 deshalb von besonderer Bedeutung, weil eine ungenügende mechanische Stabilität des Katalysators in relativ kurzer Zeit zur Verstopfung der Anlage infolge hohen Katalysatorabriebs führen kann, was zu langen Abschaltzeiten führt.

20 Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zu finden, das die Herstellung von Alkoholen aus den entsprechenden Carbonylverbindungen wirtschaftlich, mit guter Ausbeute und Selektivität ermöglicht. Hierzu sollten geeignete Katalysatoren gefunden werden, die diese Umsetzung mit hoher Aktivität und Selektivität bewirken und sich durch gute mechanische Eigenschaften, insbesondere hohe Härte und Abriebfestigkeit und, vorteilhafterweise, durch ein niedriges Schüttgewicht auszeichnen sollten. Ferner sollten diese Katalysatoren 25 preisgünstig herstellbar sein.

Diese Aufgabe wird durch das in den Ansprüchen beschriebene Verfahren zur Herstellung von Alkoholen durch katalytische Hydrierung der entsprechenden Carbonylverbindungen bei erhöhter Temperatur und bei erhöhtem Druck in flüssiger Phase gelöst. Erfindungsgemäß wird dabei ein Katalysator verwendet, der Kupfer auf einem  $\text{SiO}_2$ -haltigen Trägermaterial in An- oder Abwesenheit eines oder mehrerer der Elemente Magnesium, Barium, Zink oder Chrom enthält.

Der in dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Alkoholen verwendete Katalysator zeichnet sich dadurch aus, daß die Aktivkomponente Kupfer auf einen  $\text{SiO}_2$ -haltigen Träger aufgebracht wird.

Das für einen Katalysator verwendete Trägermaterial wird als  $\text{SiO}_2$ -haltig bezeichnet, wenn es  $\text{SiO}_2$  oder ein Silikat wie etwa Magnesiumsilikat enthält. Da die anionischen Silikatgruppen in monomerer, oligomerer und polymerer Form nebeneinander im Katalysator vorliegen, werden sie analytisch als  $\text{SiO}_2$  erfaßt und berechnet.

Der für das erfindungsgemäße Verfahren verwendete Kupfer-Katalysator mit  $\text{SiO}_2$ -haltigem Trägermaterial enthält vorzugsweise 5 bis 75 Gew.-% Kupfer, berechnet als  $\text{CuO}$  und 95 bis 25 Gew.-% Si, berechnet als  $\text{SiO}_2$ , jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des calcinierten Katalysators.

Vorteilhaft im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbare Katalysatoren sind weiterhin solche, die außer Kupfer und Silicium eines oder mehrere der Elemente Magnesium, Barium, Zink oder Chrom enthalten. Dabei ist Magnesium in einer Menge von 0 bis 20 Gew.-%, berechnet als  $\text{MgO}$ , Barium in einer Menge von 0 bis 5 Gew.-%, berechnet als  $\text{BaO}$ , Zink in einer Menge von 0 bis 5 Gew.-%, berechnet als  $\text{ZnO}$ , und Chrom in

einer Menge von 0 bis 5 Gew.-%, berechnet als Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des calcinierten Katalysators, mit der Maßgabe enthalten, daß die Summe der Katalysatorbestandteile Kupfer, Silicium und, soweit enthalten, Magnesium, Barium, Zink und Chrom 100 Gew.-% ergibt.

Die beschriebenen Kupfer-Katalysatoren mit SiO<sub>2</sub>-haltigem Trägermaterial können nach den bereits bekannten und oben erwähnten Verfahren hergestellt werden.

10

Insbesondere kommen folgende Herstellungsverfahren in Betracht:

15

- Aufbringung einer wässrigen Kupfersalzlösung in einer oder mehreren Tränkstufen auf einen vorgefertigten Träger bestehend aus SiO<sub>2</sub>, Magnesiumsilikat oder einem anderen schwerlöslichen Silikat. Bevorzugtes Trägermaterial ist SiO<sub>2</sub>. Der getränkten Träger wird anschließend getrocknet und calciniert.

20

Die Tränkung kann nach der sogenannten "incipient wetness"-Methode, bei der der Träger entsprechend seiner Wasseraufnahmekapazität maximal bis zur Sättigung mit der Tränklösung befeuchtet wird. Die Tränkung kann aber auch in überstehender Lösung erfolgen.

25

Bei mehrstufigen Tränkverfahren ist es zweckmäßig, zwischen den einzelnen Tränkschritten zu trocknen und gegebenenfalls zu calcinieren. Die mehrstufige Tränkung ist insbesondere dann vorteilhaft, wenn der Träger mit einer größeren Kupfermenge beaufschlagt werden soll.

Dabei kann auch ein pulverförmiger Träger, z.B.  $\text{SiO}_2$ -Pulver oder Erdalkalisilikat-Pulver verwendet werden. Dieser wird im allgemeinen nach der Tränkung verknnetet, verformt und calciniert.

5 - Fällung einer schwerlöslichen Kupferverbindung wie Kupfercarbonat oder Kupferhydroxid aus einer wäßrigen Lösung auf pulverförmiges  $\text{SiO}_2$  oder Erdalkalisilikat, das als Suspension vorgelegt wird.

Der Fällkatalysator kann auch zweistufig hergestellt werden, indem 10 zuerst der Träger aus Wasserglas durch Säurezusatz ausgefällt und in einer zweiten Stufe ein schwerlösliches Kupfersalz aufgefällt wird.

Die Fällung der schwerlöslichen Kupfer- und Siliciumverbindungen 15 kann auch simultan durch Einleiten einer Kupfersalzlösung in eine Wasserglaslösung erfolgen.

Ausgefällte Niederschläge werden in üblicher Weise filtriert, vorzugsweise alkalifrei gewaschen, getrocknet und gegebenenfalls calciniert. Die Verformung erfolgt anschließend durch Verknnetung und Extrusion 20 oder durch Tablettierung.

Besonders vorteilhaft werden im erfindungsgemäßen Verfahren Kupferkatalysatoren verwendet, die durch Tränkung von Siliciumdioxid mit einer überstehenden wäßrigen Lösung einer thermisch leicht zersetzbaren 25 Kupferverbindung, anschließende Trocknung und Calcinierung hergestellt worden sind. Die Calcinierung erfolgt im allgemeinen bei Temperaturen von 200 bis 400°C, vorzugsweise von 250 bis 350°C.

Solche Kupferkatalysatoren enthalten im allgemeinen 5 bis 50, vorzugsweise 30 5 bis 30 Gew.-% Kupfer, berechnet als  $\text{CuO}$ , und 50 bis 95,

vorzugsweise 70 bis 95 Gew.-% Silicium, berechnet als  $\text{SiO}_2$ , jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des calcinierten Katalysators.

Die Tränkung mit einer überstehenden Lösung führt zu einer relativ 5 gleichmäßigen Durchtränkung des Trägermaterials und damit zu einer feineren und gleichmäßigeren Verteilung des Kupfers im Träger. Die Ausbildung von ungleichförmigen Konzentrationsprofilen über den Querschnitt des Trägermaterials wie sie bei der Tränkung nach der sogenannten "incipient wetness"-Methode auftreten können, werden bei diesem 10 Verfahren vermieden, wodurch die Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Katalysatoren reproduzierbarer und folglich wirtschaftlicher wird.

Die Verwendung von Kupferverbindungen, die bei Temperaturen von 200 15 bis 400, vorzugsweise von 250 bis 350 °C zersetzbar sind, erlaubt entsprechend geringere Calcinierungstemperaturen. Dadurch wird die Bildung kleinerer Kupferteilchen und deren gleichmäßige Verteilung auf dem Trägermaterial begünstigt.

20 Die nach dem neuartigen Verfahren hergestellten Katalysatoren weisen deshalb eine vergleichsweise höhere wirksame Kupferoberfläche auf. Dabei bieten sowohl die Tränkung in überstehender Lösung eines herkömmlicherweise verwendeten Kupfersalzes, wie Kupfernitrat, wie auch die Verwendung von bei geringerer Temperatur zersetzbaren Kupferver- 25 bindungen für sich jeweils die angegebenen Vorteile. Der beste Effekt wird aber erzielt, wenn in überstehender Lösung getränkt wird und dabei eine leicht zersetzbare Kupferverbindung eingesetzt wird.

Ein Maß für die wirksame Kupferoberfläche bei einer bestimmten Menge 30 an eingesetztem Kupfer ist die Dispersion. Sie ist definiert als Verhältnis

der Zahl der Kupfer-Atome an der Oberfläche der Kupfer-Kristallite zur Gesamtzahl der Kupfer-Atome in den Kupfer-Kristalliten des Trägers.

Die Dispersion des Kupfers in einem Katalysator kann direkt aus der 5 Größe der Kristallite oder indirekt aus der zur Oxidation der Kupfer-oberfläche nötigen Menge an Sauerstoff und der bei der Tränkung verwendeten Menge an Kupfer bestimmt werden.

Die direkte Ermittlung der Größe der Kupfer-Kristallite kann durch 10 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) an einer im Ultramikrotom nach Fixierung mit Polymethylmethacrylat hergestellten ultradünnen Scheibe des fertigen Kupfer-Katalysators erfolgen. Partikelgrößen bis zu 1 nm können so bestimmt werden. Aus der Größe der Kupfer-Kristallite kann dann unmittelbar die Dispersion des Kupfers errechnet werden.

15 Ergänzend kann die Phase der kupferhaltigen Partikel durch Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX-S) oder Selected Area Diffraction (SAD) bestimmt werden.

20 Bei dem indirekten Verfahren zur Ermittlung der Dispersion errechnet man aus der Menge des bei der Oxidation der Kupferoberfläche verbrauchten Sauerstoffs und der Menge des im Träger enthaltenen Kupfers dessen Dispersion im Katalysator-Träger.

25 Dabei wird eine genau abgewogene Probe des fertigen Katalysators nach einstündiger Spülung mit Helium auf 200°C im Vakuum erhitzt und anschließend 16 Stunden lang mit Wasserstoff reduziert. Nach vollständiger Reduktion wird nochmals evakuiert. Dann läßt man die Probe auf 35°C erkalten und ermittelt die Sauerstoffchemisorption durch ein volumetrisches Sorptionsverfahren, wobei die Sauerstoffchemisorption an 30

mindestens vier verschiedenen Punkten im Druckbereich von 50 bis 250 Torr (66,65 bis 33,25 mbar) gemessen wird (Gerät: z.B. Chemisorb 2810 der Fa. Micromeretics). Ausgehend von der Annahme, daß je zwei Kupfer-Atome mit einem Sauerstoff-Atom reagieren, kann die Kupferoberfläche berechnet werden. Die Kupfermenge in der Katalysatorprobe kann durch einfache Analytik bestimmt werden. Aus dem Verhältnis der so ermittelten Anzahl der an der Kupferoberfläche liegenden Kupferatome zur Gesamtzahl der Kupferatome in der vermessenen Katalysatorprobe multipliziert mit 100 ergibt sich die Dispersion des Kupfers im Katalysator in %.

Neben einer erhöhten Dispersion weisen die nach dem neuartigen Verfahren hergestellten Katalysatoren aber auch eine verbesserte mechanische Stabilität auf. Kennzeichnend für die erhöhte mechanische Stabilität sind vor allem eine größere Härte und ein verminderter Abrieb des Katalysators.

Diese Parameter können wie folgt bestimmt werden. Zur Ermittlung der Schneidhärte werden Proben mit einer Schneide zertrennt. Die Kraft mit der die Schneide belastet werden muß, um eine Durchtrennung der Probe zu erreichen bezeichnet man als Schneidhärte des Materials.

Die Bruchhärte von kugelförmigen Proben wird dadurch ermittelt, daß man die Kugel unter einen Stempel mit definierter Fläche legt und den Stempel dann solange gegen die Kugel bewegt bis sie zerbricht. Der mit dem Stempel auf die Probe ausgeübte Druck, der zur Erzielung des Bruches notwendig ist, wird als Bruchhärte bezeichnet.

Der Abrieb wird einer Schwingmühle bestimmt. Dabei wird Katalysatormaterial eines bestimmten Korngrößenbereichs zusammen mit Porzel-

Kugeln in einem Behälter bei hoher Drehzahl für eine bestimmte Zeitdauer bewegt. Danach wird der Katalysator wieder abgesiebt. Der Gewichtsverlust in Prozent wird dann als Abrieb bezeichnet.

5 Vorzugsweise wird im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens ein Katalysator verwendet, der durch Tränkung eines porösen Siliciumdioxid-Trägermaterials mit einer überstehenden wäßrigen Lösung einer thermisch leicht zersetzbaren Kupferverbindung unter Anwendung einer Tränkzeit von 2 bis 60, vorzugsweise von 5 bis 30 Minuten, anschließende Trocknung und Calcinierung, erhalten worden ist.

10 Insbesondere werden bevorzugt solche Katalysatoren im erfindungsgemäßen Verfahren verwendet, die durch Tränkung eines porösen Siliciumdioxid-Trägermaterials mit einer BET-Oberfläche von mehr als 100 m<sup>2</sup>/g mit einer überstehenden wäßrigen Lösung einer thermisch leicht zersetzbaren Kupferverbindung, anschließende Trocknung und Calcinierung erhalten worden sind.

15 Unter thermisch leicht zersetzbaren Kupferverbindungen werden Kupferverbindungen verstanden, die sich bei Calciniertemperaturen von 200 bis 400°C, vorzugsweise von 250 bis 350°C, zu oxidischen Kupferverbindungen oder elementarem Kupfer zersetzen. Beispielhaft für solche Verbindungen seien Kupfercarbonat, Kupferoxalat oder Kupferformiat genannt. Da diese Kupfersalze als solche teilweise schwer löslich sind und die Lösungen 20 mancher dieser Salze zur Hydrolyse neigen, werden diese Kupfersalze vorzugsweise in Form ihrer relativ stabilen, gut wasserlöslichen Komplexe mit Ammoniak, Hydrazin oder Aminen, vorzugsweise in Form ihrer Ammin-Komplexe, in der Tränklösung eingesetzt. Besonders bevorzugt wird hierzu ammoniakalische Kupfercarbonat-Lösung verwendet. Die 25 Verwendung dieser thermisch leicht zersetzbaren Kupferverbindungen 30

ermöglicht die Calcinierung bei den genannten niedrigen Temperaturen, während herkömmlicherweise zur Tränkung eingesetzte Kupfersalze, wie Kupfernitrat oder Kupfersulfat, im allgemeinen Calciniertemperaturen um 500°C erfordern. Sowohl die Verwendung thermisch leicht zersetzbarer 5 Kupferverbindungen als auch die Anwendung niedriger Calciniertemperaturen ermöglicht die Erzeugung kleiner Kupferkristallite und damit einer höheren katalytisch wirksamen Kupferoberfläche im fertigen Katalysator.

→ Im Rahmen vorliegender Erfindung können deshalb grundsätzlich alle bei 10 geringeren Temperaturen, d.h. bei weniger als 400 °C bei Normaldruck zersetzbaren Kupferverbindungen verwendet werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann unter Verfahrensbedingungen, wie sie üblicherweise in Hydrierverfahren angewandt werden, durchgeführt 15 werden. Die im folgenden genannten Bedingungen sind jedoch bevorzugt.

Der Hydrierungsreaktor kann in Sumpf- oder Rieselfahrweise betrieben werden. Dabei ist es in der Regel vorteilhaft einen Teil des Hydrierungsproduktes in den Hydrierprozeß zurückzuführen (Kreislauffahrweise).

20 Vorzugsweise wird der Katalysator vor seiner Verwendung im erfindungsgemäßen Verfahren mit reduzierenden Gasen, beispielsweise Wasserstoff, vorzugsweise mit Wasserstoff-Inertgasgemischen, insbesondere Wasserstoff-Stickstoff-Gemischen, bei Temperaturen von 100 bis 300, vorzugsweise 25 von 150 bis 250 °C, vorreduziert.

Die Katalysatorbelastung beträgt bei der Hydrierung vorzugsweise 0,1 bis 1,0 l<sub>Carbonylverbindung</sub>/l<sub>Kat.</sub>\*h. Pro Stunde fließen somit 0,1 bis 1 Liter Carbonylverbindung durch ein Katalysatorvolumen von 1 Liter.

Vorzugsweise werden die Carbonylverbindungen bei einer Temperatur von 60 bis 200, vorzugsweise von 80 bis 160 °C und bei einem Druck von 1 bis 150, vorzugsweise von 20 bis 100 bar hydriert, wobei in der flüssigen Phase ein pH-Wert von 4 bis 13, vorzugsweise von 6 bis 12, besonders 5 bevorzugt von 7 bis 12, eingehalten wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann grundsätzlich für die Hydrierung beliebiger Carbonylverbindungen zu Alkoholen verwendet werden. Für die Hydrierung einiger im folgenden genannten Carbonylverbindungen ist das 10 erfindungsgemäße Verfahren aber besonders vorteilhaft.

Beispielsweise können nach dem erfindungsgemäßen Verfahren vorteilhaft C<sub>2</sub>- bis C<sub>20</sub>-Hydroxyaldehyde bzw. -ketone zu den entsprechenden Alkoholen hydriert werden. Dabei können diese Hydroxycarbonylverbindungen 15 eine oder mehrere Hydroxylgruppen enthalten. So ist das erfindungsgemäße Verfahren sehr gut für die Hydrierung von Polyhydroxycarbonylverbindungen, insbesondere von Kohlenhydraten, wie Glucose, Fructose, Mannose oder Xylose geeignet, wobei aus diesen Zuckern die entsprechenden Zuckeralkohole, wie Sorbit, Mannit oder Xylit gebildet werden, 20 die als Zuckeraustauschstoffe Verwendung finden.

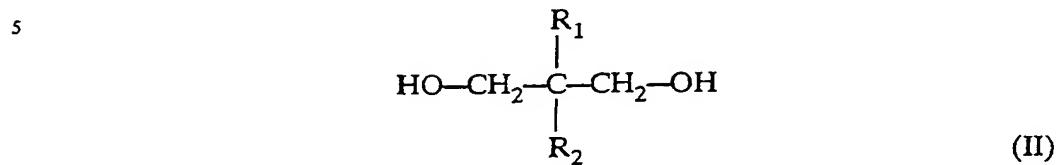
Besonders vorteilhaft wird das erfindungsgemäße Verfahren zur Hydrierung von C<sub>2</sub>- bis C<sub>20</sub>-Monohydroxyaldehyden zu den entsprechenden Alkoholen eingesetzt. Dabei werden vorzugsweise Hydroxypropionaldehyde der 25 allgemeinen Formel I

30



- 14 -

als Carbonylverbindungen eingesetzt und daraus 1,3-Propandiole der allgemeinen Formel II

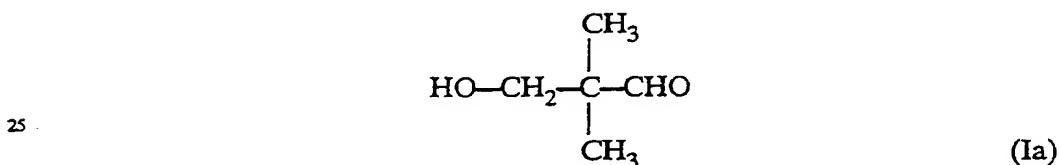


10

hergestellt, worin die Reste  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  gleich oder verschieden sind und jeweils für Wasserstoff, eine  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_{24}$ -Alkyl-, eine  $\text{C}_6$ - bis  $\text{C}_{20}$ -Aryl- und/oder eine  $\text{C}_7$ - bis  $\text{C}_{12}$ -Aralkylgruppe stehen oder beide Reste  $\text{R}^1$  15 und  $\text{R}^2$  gemeinsam mit den benachbarten Kohlenstoffatomen einen 5 bis 10-gliedrigen alicyclischen Ring bilden.

Besonders vorteilhaft wird im erfindungsgemäßen Verfahren als Carbonylverbindung Hydroxypivalinaldehyd (HPA) der Formel Ia

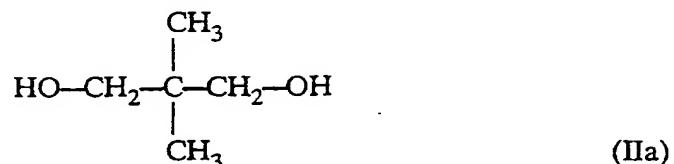
20



30

eingesetzt und daraus Neopentylglykol (NPG) der Formel IIa

35



hergestellt. Die Hydrierausbeute ist dabei außerordentlich hoch, bei Verwendung der bevorzugten Katalysatoren sogar nahe 100%, auch bei sehr hohen Belastungen. Eine die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens beeinträchtigende Bildung von Nebenprodukten wie Estern und Acetalen konnte dabei nicht festgestellt werden. Ebensowenig konnte eine Rückspaltung von Hydroxypivalinaldehyd in Isobutyraldehyd und Formaldehyd beobachtet werden.

→ In einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens zur Herstellung von NPG wird nacheinander

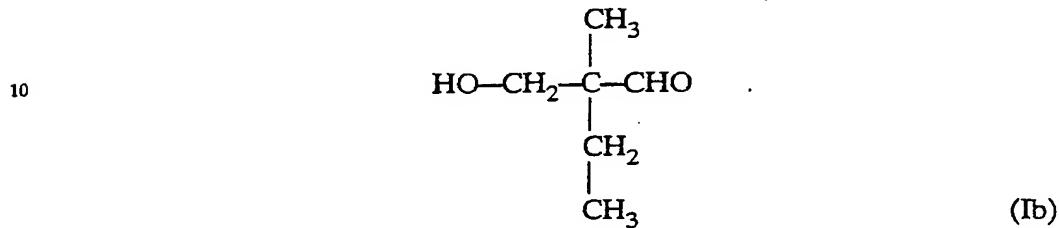
- Isobutyraldehyd und Formaldehyd in wäßrigem Medium in Gegenwart eines Trialkylamins zu HPA umgesetzt,
- nicht umgesetztes Isobutyraldehyd und, soweit technisch unvermeidlich, Trialkylamin aus der wäßrigen Lösung, vorzugsweise durch Destillation, von der Reaktionslösung abgetrennt,
- vorzugsweise zu der von nicht umgesetztem Isobutyraldehyd befreiten HPA-Lösung frisches oder abgetrenntes Trialkylamin zugesetzt bis in der Lösung ein pH-Wert von 4 bis 13, vorzugsweise von 6 bis 12, besonders bevorzugt von 7 bis 12, erreicht ist,
- die so erhaltene HPA-Lösung, die neben Hydroxypivalinaldehyd, Trialkylamin und andere Verunreinigungen und Nebenprodukte aus der Umsetzung von Isobutyraldehyd mit Formaldehyd enthält, mit Wasserstoff in Gegenwart eines erfundungsgemäß einzusetzenden Kupfer-Katalysators hydriert, und
- aus der hydrierten Lösung Neopentylglykol, vorzugsweise durch Destillation, gewonnen.

Das bei der Destillation der Reaktionslösung aus der Kondensation von Isobutyraldehyd mit Formaldehyd erhaltene Isobutyraldehyd/Trialkylamin-Gemisch kann vorteilhaft erneut für die Kondensationsreaktion eingesetzt

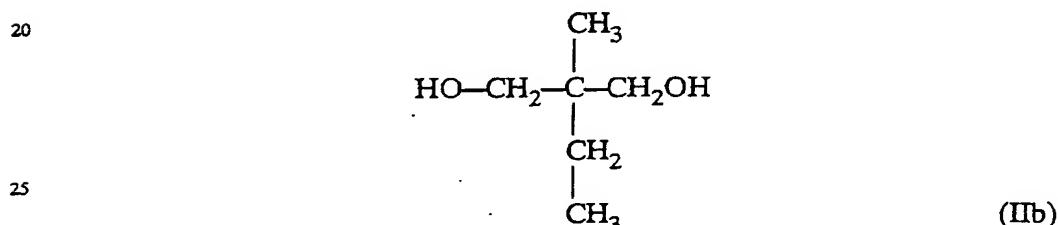
- 16 -

werden. Die Kondensationsreaktion von Isobutyraldehyd mit Formaldehyd kann vorzugsweise nach dem Verfahren ausgeführt werden, wie es in US-A 3,808,280 beschrieben ist, worauf hiermit Bezug genommen wird.

5 Weiter bevorzugt wird als Carbonylverbindung 2-Hydroxymethyl-2-methylbutanal der Formel Ib

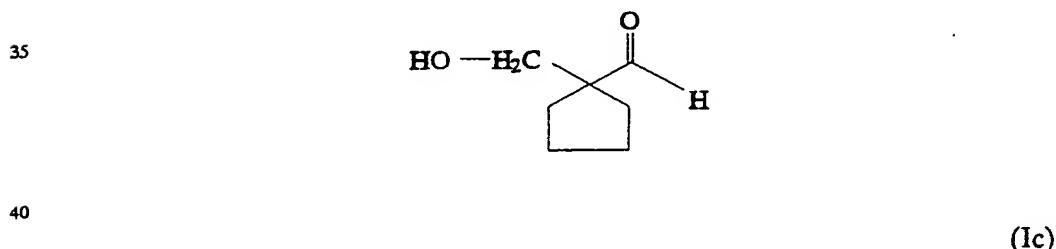


eingesetzt und hieraus 2-Methyl-2-ethyl-propandiol-1,3 der Formel IIb



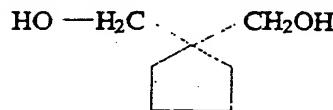
erzeugt.

30 Besonders bevorzugt ist demgegenüber die Verwendung von 1-Formyl-1-hydroxymethylcyclopentan der Formel Ic als Carbonylverbindung.



Daraus gewinnt man 1,1-Bis(hydroxymethyl)cyclopantan der Formel IIc.

5



10

(IIc)

Zu betonen ist, daß die obigen Darlegungen lediglich beispielhaft der Erläuterung der praktisch universellen Anwendbarkeit des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung von Alkoholen aus Hydroxycarbonylverbindungen dienen.

Vorteilhaft können mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens auch die entsprechenden Alkohole aus anderen Carbonylverbindungen, z.B. geradkettigen oder verzweigten aliphatischen Aldehyden mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, geradkettigen oder verzweigten aliphatischen Ketonen mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen oder alicyclischen  $C_4$ - bis  $C_{12}$ -Ketonen, hergestellt werden. Die hierbei gewonnenen Alkohole dienen zum Beispiel als Lösungsmittel oder als Zwischenprodukte bei der Herstellung von Tensiden und Dispersionen. Lediglich beispielhaft sei die Hydrierung von Propionaldehyd zu n-Propanol, Butyraldehyd zu n-Butanol, Isobutyraldehyd zu Isobutanol, Valeraldehyd zu n-Pentanol, 2-Ethylhexanal zu 2-Ethylhexanol, Aceton zu Isopropanol, Methylethylketon zu 2-Butanol, Cyclopentanon zu Cyclopentanol und von Cyclohexanon zu Cyclohexanol genannt.

Es können auch Gemische dieser Carbonylverbindungen als Ausgangsmaterial im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden. Ein besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß die erfindungsgemäß zu verwendenden Kupferkatalysatoren relativ unempfindlich gegenüber typischen Verunreinigungen der Hydrierungssukte, z.B.

Acetale, Carbonsäuren, etc., sind. Die Ausgangsstoffe können somit ohne aufwendige Vorreinigung im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden. So können z.B. Butanal/Isobutanal-Gemische, wie sie bei der Hydroformylierung von Propen erhalten werden, direkt der Hydrierung 5 zugeführt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich auch sehr gut für die Herstellung der entsprechenden gesättigten Alkohole aus geradkettigen oder verzweigten aliphatischen C<sub>3</sub>- bis C<sub>12</sub>- $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonylverbindungen. Beispielhaft sei hier die Hydrierung von Acrolein zu n-Propanol, von Crotonaldehyd zu n-Butanol, von 2-Ethylhex-2-en-1-al zu 2-Ethylhexanol und von 2-Propylhept-2-en-1-al zu 2-Propylheptanol genannt. 10 2-Ethylhexanol und 2-Propylheptanol sind technisch wichtige Weichmacheralkohole. Auch bei der Hydrierung dieser  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonylverbindungen können die Ausgangsstoffe in technischer Qualität, ohne 15 vorausgehende Feinreinigung, dem erfindungsgemäßen Verfahren zugeführt werden, ohne daß sich dies nachteilig auf das Verfahrensergebnis auswirkt.

Beispiel 1

Tabelle I zeigt einen Vergleich der für das erfindungsgemäße Verfahren vorgesehenen Kupfer-Katalysatoren auf einem  $\text{SiO}_2$ -haltigen Träger mit herkömmlichen Kupfer-Katalysatoren am Beispiel der Hydrierung von Hydroxypivalinaldehyd.

Dabei sind die Katalysatoren in der folgenden Weise hergestellt:

10

Katalysator A

1000 g eines handelsüblichen  $\text{SiO}_2$ -Katalysator-Trägers mit einer Porosität von 1,0 ml/g und einer BET-Oberfläche von etwa 200  $\text{m}^2/\text{g}$  wurden mit 15 1000 ml einer ammoniakalischen Kupfercarbonat-Lösung getränkt. Nach vollständiger Aufnahme der Lösung wurde der Träger getrocknet und bei 500 °C calciniert.

Dann wurde in gleicher Weise eine zweite Tränkung vorgenommen und wiederum getrocknet und calciniert.  
20 Der fertige Katalysator enthielt 25 Gew.-% CuO, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators. Er wies ein Schüttgewicht von 625 g/l, eine BET-Oberfläche von 150  $\text{m}^2/\text{g}$  und eine Porosität von 0,6 ml/g auf. Katalysator A hatte eine Schneidhärte von 18 N.

25 Katalysator B

1,5 kg einer pulverförmigen Fällungskieselsäure (BASF, D11-10 Pulver) wurden in einem Kneter langsam mit 2,8 kg einer ammoniakalischen Kupfercarbonat-Lösung versetzt, die 14,3 Gew.-% Cu, bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung, enthielt. Nach einstündigem Kneten wurde

die Masse mit einem Schneckenextruder verformt, anschließend getrocknet und bei 500 °C calciniert.

Der Katalysator hatte ein Schüttgewicht von 475 g/l und enthielt 24 Gew.-% CuO, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators. Katalysator B hatte eine Schneidhärte von 28,4 N.

#### Katalysator C

In einem Rührgefäß wurde bei Raumtemperatur gleichzeitig eine Lösung von Natronwasserglas, die 1,9 kg SiO<sub>2</sub> enthielt, und eine Lösung von Magnesiumnitrat mit umgerechnet 1,0 kg MgO eingepumpt. Dabei stellte sich ein pH-Wert von etwa 10 ein. Anschließend wurde gleichzeitig eine Mischlösung von Kupfernitrat/Bariumnitrat/Zinknitrat/Chromnitrat sowie eine Soda-Lösung zugegeben, sodaß ein pH-Wert von 7,8 eingestellt wurde.

Der gesamte Niederschlag wurde auf einer Filterpresse ausgewaschen, der Filterkuchen getrocknet, bis zu einem Glühverlust von 15% calciniert und das so entstandene Pulver tablettiert.

Der fertige Katalysator enthielt 60 Gew.-% CuO, 13 Gew.-% MgO, 25 Gew.-% SiO<sub>2</sub>, 1 Gew.-% BaO, 0,5 Gew.-% ZnO, 0,5 Gew.-% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators. Er hatte ein Schüttgewicht von 1050 g/l. Die Schneidhärte betrug 97 N, der Abrieb 6%.

#### Katalysator D = Vergleichsbeispiel

Eine Kupfernitratlösung wurde mit einer Ammoniumbicarbonat-Lösung versetzt und die erhaltene Suspension mit einer ZnO-Suspension vermischt und 40 Minuten lang bei 70 °C mit Kohlendioxid begast. Zu dieser Mischung wurde eine Zirkonylnitrat-Lösung und nochmals Ammoniumbicarbonat zugefügt. Nach 30 Minuten Rühren bei 40 °C wurde filtriert und gewaschen.

Das Produkt enthielt, bezogen auf das Gesamtgewicht, 31 Gew.-% CuO, 67 Gew.-% ZrO<sub>2</sub> und 2 Gew.-% ZnO. Es wurde getrocknet, bei 350 °C calciniert und tablettiert. Das Schüttgewicht betrug 1900 g/l.

5 Katalysator E = Vergleichsbeispiel

Man stellte eine Mischlösung aus Kupfernitrat und Aluminiumnitrat her (Gew.-Verh. CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=54/46) und pumpte diese Lösung gleichzeitig mit einer Soda-Lösung in einen Rührbehälter, sodaß ein konstanter pH-Wert von 5,5 über die Dauer der Fällung erhalten blieb. Anschließend 10 wurde der pH-Wert auf 7,0 erhöht und 60 Minuten unter Lufteinleitung nachgerührt. Dabei stieg der pH-Wert auf 7,9. Die Temperatur im Fällbehälter wurde während der Gesamtzeit auf 70 °C gehalten. Das Fällungsprodukt wurde auf einer Filterpresse ausgewaschen, getrocknet und tablettiert. Die Tabletten wurden bei 620 °C eine Stunde lang calciniert. 15 Der Katalysator besaß ein Schüttgewicht von etwa 1000 g/l, eine BET-Oberfläche von 80 m<sup>2</sup>/g und enthielt etwa 54 Gew.-% CuO, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators.

20 Zur Bestimmung der mechanischen Eigenschaften der Katalysatoren, wie sie in den folgenden Tabellen angegeben sind, wurden die oben bereits beschriebenen Verfahren benutzt. Im Einzelnen wurden die Werte wie folgt bestimmt:

25 Zur Bestimmung der Schneidhärte wurde ein handelsübliches Prüfgerät (Hersteller: Fa. NENE) mit einer Schneide von 0,3 mm Stärke, mit feststehender Platte und frei beweglichem horizontalem Stempel benutzt.

30 Die Bruchhärte wurde mit einem handelsüblichen Prüfgerät (Hersteller: Fa. Frank, Typ 1,557) mit einem Stempeldurchmesser von 3 mm gemessen.

Bei der Ermittlung des Abriebs wurde die Katalysatorprobe über ein 2 mm Sieb abgesiebt. Dann wurden 100g der Probe zusammen mit 30g Porzellankugeln mit einem Durchmesser von 10 bis 11 mm und einem Gewicht von jeweils 1,7 bis 2,0 g in einen Behälter gegeben, der auf einer Schwingmühle 2 Stunden lang mit 1400 Umdrehungen rotiert wurde. Danach wurde wieder über ein 2 mm Sieb abgesiebt.

Die Hydrierung von Hydroxypivalinaldehyd wurde unter folgenden Bedingungen vorgenommen:

10

Eine Menge von 60 ml der in Form von Extrudaten, Tabletten oder Kugeln vorliegenden obigen Katalysatoren wurde in einen elektrisch beheizbaren Rohrreaktor (Volumen = 100 ml) eingebaut und drucklos mit einem H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Gasgemisch bei Temperaturen von 150 bis 240 °C 15 reduziert. Nach 5 Stunden wurde der Wasserstoffanteil auf 100% erhöht und anschließend ein Wasserstoffdruck von 30 bar eingestellt.

Nach der Reduktion wurde eine wäßrige Lösung mit einem Gehalt von 75 Gew.-% HPA, bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung, im geraden Durchgang über den Katalysator gepumpt. Das Produkt der Hydrierung wurde in einer Vorlage aufgefangen und mit Hilfe der Gaschromatographie analysiert (GC-Analyse).

Die Belastung und die eingestellten Hydriertemperaturen sind in Tabelle 25 I zusammen mit den erzielten Umsätzen, Selektivitätswerten und der als Nebenprodukt gebildeten Isobutanol-Menge für die genannten Katalysatoren angegeben.

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren A, B und C weisen gegenüber den 30 herkömmlichen Katalysatoren D und E hohe Aktivität und Temperatur-

stabilität auf. Die Katalysatoren A und B zeigen außerdem ein deutlich niedrigeres Schüttgewicht. Katalysator A weist überdies eine hohe Selektivität und vollständigen Umsatz bis zu hohen Belastungen auf.

## Tabelle I

	Temp. °C	Belastung l <sub>HDA</sub> /l <sub>K<sub>at</sub></sub> *h	Umsatz %	Selekt. %	i-BuOH	CuO Gew.-%	Anderes Gew.-%	Material
Kat. A	140	0,35	99,6	99,0	0,2	25	75	SiO <sub>2</sub>
	140	0,44	99,3	98,9	0,3			
	150	0,61	99,1	97,6	1,2			
Kat. B	130	0,33	99,8	99,0	0,1	24	76	SiO <sub>2</sub>
	140	0,33	99,6	98,9	0,3			
	140	0,45	99,3	98,0	0,8			
Kat. C	150	0,33	99,5	95,9	0,6	60	25	SiO <sub>2</sub>
	150	0,40	99,8	97,1	0,8		13	MgO
	150	0,50	99,8	95,8	0,9			(Ba, Zn, Cr)
Kat. D Vergl. Bsp.	140	0,33	87,8	83,1	4,1	31	67	ZrO <sub>2</sub>
	150	0,33	93,5	84,2	8,7		2	ZnO
Kat. E Vergl. Bsp.	130	0,33	99,8	99,0	0,3	54	46	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	130	0,40	98,7	98,1	0,7			
	140							Katalysatorzerfall

Beispiel 2

Im Folgenden werden anhand der Hydrierung einer Reihe von Carbonylverbindungen die Eigenschaften erfindungsgemäßer und nicht erfindungsgemäßer Katalysatoren im erfindungsgemäßen Verfahren verglichen.

Die Katalysatoren werden dabei in folgender Weise hergestellt:

Katalysator F = Vergleichsbeispiel

10 Die Herstellung von Katalysator F erfolgte wie die des Katalysators E in Beispiel 1.

Katalysator G

15  $\text{SiO}_2$ -Kugeln von 3 bis 5 mm Durchmesser wurden mit einer Lösung von Kupfercarbonat in konzentriertem wäßrigen Ammoniak getränkt. Diese Tränkung erfolgte 15 Minuten lang in überstehender Lösung. Die getränkten Kugeln wurden anschließend 5 Stunden lang bei 120 °C getrocknet und danach 2 Stunden lang bei 300 °C calciniert.

Diese Tränk- und Calcinierschritte wurden einmal wiederholt.

20 Der Kupfergehalt der Tränklösung wurde so eingestellt, daß nach einmaliger oder mehrmaliger Tränkung der gewünschte Kupfergehalt des Katalysators erhalten wurde.

Der fertige Katalysator enthielt 25,6 Gew.-% CuO und 74,4 Gew.-%  $\text{SiO}_2$ , bezogen jeweils auf das Gesamtgewicht des Katalysators.

25

Katalysator H

Katalysator H wurde durch Tränkung von 3 mm dicken  $\text{SiO}_2$ -Strängen mit einer ammoniakalischen Kupfercarbonat-Lösung nach dem "incipient wetness"-Verfahren hergestellt. Die Tränklösung wurde dem Trägermate-

rial dabei in einer Menge zudosiert, die dessen Wasseraufnahmevermögen entsprach. Anschließend wurde getrocknet und bei 350°C calciniert.

Der fertige Katalysator enthielt 23,6 Gew.-% CuO und 76,4 Gew.-%  
5 SiO<sub>2</sub>, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators.

#### Katalysator I

Die Herstellung erfolgte analog der Herstellung von Katalysator H. Als Trägermaterial wurden SiO<sub>2</sub>-Kugeln mit einem Durchmesser von 1,5 bis  
10 3 mm verwendet.

Der fertige Katalysator enthielt 24,5 Gew.-% CuO und 75,5 Gew.-%  
SiO<sub>2</sub>, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators.

#### Katalysator J

15 Die Herstellung erfolgte analog der Herstellung von Katalysator H, wobei als Trägermaterial die bei Katalysator G beschriebenen SiO<sub>2</sub>-Kugeln verwendet wurden.

Der fertige Katalysator enthielt 23,7 Gew.-% CuO und 76,3 Gew.-%  
SiO<sub>2</sub>, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators.

20

#### Katalysator K

SiO<sub>2</sub>-Stränge mit 4 mm Durchmesser wurden mit Kupfernitratlösung  
getränkt, wobei die Lösung dem Träger in einer Menge zugegeben wurde, die der Wasseraufnahme des Trägermaterials entsprach (incipient  
25 wetness Verfahren). Die getränkten Stränge wurden 5 Stunden lang bei 120 °C getrocknet und danach 2 Stunden lang bei 520 °C calciniert.

Diese Tränk- und Calcinierschritte wurden einmal wiederholt.

Der fertige Katalysator enthielt 24,9 Gew.-% CuO und 75,1 Gew.-%  
SiO<sub>2</sub>, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators.

30

Katalysator L

SiO<sub>2</sub>-Kugeln mit einem Durchmesser von 3 bis 5 mm wurden mit einer ammoniakalischen Kupferacetat-Lösung in überstehender Lösung für 15 Minuten getränkt. Die getränkten Kugeln wurden anschließend 5 Stunden 5 lang bei 120 °C getrocknet und danach zwei Stunden lang bei 350 °C calciniert.

Diese Tränk- und Calcinierschritte wurden einmal wiederholt.

Der fertige Katalysator enthielt 26,3 Gew.-% CuO und 73,7 Gew.-% SiO<sub>2</sub>, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators.

10

Katalysator M

Zur Herstellung wurde das gleiche Trägermaterial wie für Katalysator G verwendet. Die Tränkung erfolgte nach dem "incipient wetness"-Verfahren, d.h. die zugegebene Menge der Tränklösung entsprach der Wasseraufnahmekapazität des Trägers. Es wurde, wie im Folgenden dargestellt, mehrfach getränkt.

Im ersten Tränkschritt wurde eine Lösung von Calcium- und Chromnitrat aufgebracht, dann wurde 6 Stunden lang bei 120 °C getrocknet und 2 Stunden lang bei 700 °C calciniert.

20 Im zweiten Tränkschritt wurde die bei Katalysator G beschriebene Kupferlösung verwendet. Danach wurde wiederum 6 Stunden lang bei 120 °C getrocknet und 3 Stunden lang bei 350 °C calciniert.

Der fertige Katalysator enthielt 12,6 Gew.-% CuO, 5,9 Gew.-% CaO, 2,7 Gew.-% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 78,8 Gew.-% SiO<sub>2</sub>, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators.

Katalysator N

SiO<sub>2</sub>-Stränge mit 4 mm Durchmesser wurden mit einer Lösung von Kupfer-, Nickel- und Mangannitrat getränkt. Die Tränkung erfolgte durch 30 Zugabe der Tränklösung zum Trägermaterial in einer Menge, die der

Wasseraufnahme des Trägermaterials entsprach (incipient wetness Verfahren). Die Stränge wurden anschließend 5 Stunden lang bei 120 °C getrocknet und danach 2 Stunden lang bei 520 °C calciniert.

Diese Tränk- und Calcinierschritte wurden einmal wiederholt.

- 5 Der fertige Katalysator enthielt 21,3 Gew.-% NiO, 7,6 Gew.-% CuO, 2,1 Gew.-% Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 69,0 Gew.-% SiO<sub>2</sub>, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators.

#### Katalysator O

- 10 SiO<sub>2</sub>-Stränge von 4 mm Durchmesser wurden mit einer Lösung von Kupfer-, Nickel- und Mangannitrat sowie Phosphorsäure getränkt. Die Tränkung erfolgte durch Zugabe der Tränklösung zum Trägermaterial in einer Menge, die der Wasseraufnahme dieses Materials entsprach (incipient wetness Verfahren). Die Stränge wurden danach 5 Stunden lang bei

- 15 120 °C getrocknet und 2 Stunden lang bei 520 °C calciniert.

Diese Tränk- und Calcinierschritte wurden einmal wiederholt.

Der fertige Katalysator enthielt 21,5 Gew.-% NiO, 7,5 Gew.-% CuO, 2,0 Gew.-% Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1,2 Gew.-% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> und 67,8 Gew.-% SiO<sub>2</sub>, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators.

20

Die mechanischen Eigenschaften wurden wie bei Beispiel 1 beschrieben, bestimmt.

- 25 Die Hydrierung der bevorzugten Carbonylverbindungen erfolgte unter den folgenden Bedingungen:

Das Hydrieredukt wurde zusammen mit Wasserstoff bei einem Druck von 30 bis 50 bar in einem beheizbaren Rohrreaktor, der mit der jeweiligen Katalysatorpräparation gefüllt war, gepumpt.

- 30 Dabei wurden Reaktoren von 75 ml, 200 ml und 1000 ml Inhalt verwendet.

Das Reaktionsprodukt wurde nach der Hydrierung entspannt und in einer Vorlage aufgefangen. Die Analysen wurden mit dem Verfahren der Gaschromatographie durchgeführt.

Die zu hydrierende Lösung wurde dabei im geraden Durchgang in 5 Sumpf- oder Rieselfahrweise über die Katalysatorschüttung gepumpt. Wahlweise wurde dabei ein Teil des Reaktionsaustrages vor der Entspannung in den Reaktor zurück gepumpt (Kreislauffahrweise).

Die Belastungen wurden auf die Volumina der zu hydrierenden Carbonylverbindung in der Lösung und der Katalysatorschüttung bezogen.

10

Der jeweilige Katalysator wurde entweder in reduziert-passivierter Form verwendet und direkt mit der Hydrierlösung unter Wasserstoffdruck beschickt. Oder er wurde in seiner oxidischen Form eingesetzt und vor der Zudosierung der zu hydrierenden Lösung vorreduziert. Dabei wurde 15 die Vorreduktion mit einem Wasserstoff/Stickstoffgemisch im Verhältnis 1 : 100 bis 1 : 10 bei 180 bis 240 °C für 12 Stunden durchgeführt.

Beispiel 2.1: Hydrierung von Hydroxypivalinaldehyd (HPA) zu Neopentylglykol (NPG)

20

Als Ausgangslösung diente wäßrige HPA-Lösung mit einem Wassergehalt von 24 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung.

Die Hydrierung erfolgte in einem Reaktorvolumen von 200 ml bei einem 25 Katalysatorvolumen von 200 ml in der Rieselfahrweise mit Produktrückführung (Kreislauf = 9,5 l/h). Die Ergebnisse sind in Tabelle II dargestellt. Die angegebenen Katalysatoren beziehen sich dabei auf HPA.

30

Tabelle II

Katalysatortyp	Katalysatordaten					Hydrierbedingungen					Hydrierergebnis		
	Harze (N)	Abrieb (t)	CuO (t)	Literg. (g/l)	Disp. (t)	Belastung (ml IPA/ml Kat h)	T (°C)	IPA	NPG	c-BuOH	HPN	Umsatz	Selekt.
F Fällung						0,13	130	0,57	0,074	1,7	4,7	99,43	89,2
	70	1	53,0	1125	24	0,33	140	0,51	89,14	3,4	3,1	99,49	89,6
G Cu/NH <sub>3</sub>						0,4	140	0,75	89,43	2,9	2,6	99,25	90,1
	2 x Überst.	87	2	25,6	688	45	0,35	130	0,89	91,5	1,15	2,35	99,11
H Cu/NH <sub>3</sub>						0,45	130	1,2	90,37	1,19	2,32	96,8	91,5
	Incip.Wet.	24	n.b.	23,5	625	44	0,35	140	0,42	89,3	1,41	5,7	99,58
I Cu/NH <sub>3</sub>						0,44	140	0,58	88,7	1,47	3,6	99,42	89,2
	Incip.Wet.	20,6	2	24,5	740	40	0,45	140	0,34	89,6	1,16	3,46	99,06
						0,55	150	0,4	89	1,57	3,34	99,6	89,4

n.b.: nicht bestimmt

c-BuOH: Isobutanol

HPN: Hydroxypropivalinsäureneopentylglykolester  
Cu/NH<sub>3</sub>: ammoniakalische Kupfercarbonatlösung

Literg.: Litergewicht

Disp.: Dispersion

Der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Katalysator G zeigt gegenüber Vergleichskatalysator F sowohl eine erhöhte Dispersion, wie auch verbesserte mechanische Eigenschaften bei hohem Umsatz und hoher Selektivität. Gegenüber den Katalysatoren H und I, die nach dem "incipient wetness"-Verfahren auf SiO<sub>2</sub>-Basis hergestellt sind, zeichnet sich der auf einem SiO<sub>2</sub>-Träger durch Tränkung in überstehender Lösung unter Verwendung leicht zersetzlicher Kupferverbindungen hergestellte Katalysator G durch verbesserte mechanische Eigenschaften, insbesondere eine erhöhte Härte aus.

10

Beispiel 2.2: Hydrierung eines HPA/NPG-Gemisches zu Neopentylglykol (NPG)

15 Tabelle III zeigt die Ergebnisse der Hydrierung einer wässrigen Lösung gleicher Gewichtsteile HPA und NPG, wobei HPA und NPG zusammen 76 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung, ergeben. Dabei betrug das Reaktorvolumen 1000 ml, das Katalysatorvolumen 700 ml. Der Reaktor wurde in Rieselfahrweise mit Produktrückführung (Kreislauf = 10,5 l/h) betrieben. Die angegebenen Katalysatorbelastungen beziehen 20 sich auf HPA.

Der durch Tränkung in überstehender Lösung unter Verwendung leicht zersetzlicher Kupferverbindungen hergestellte Katalysator G zeigt gegenüber dem herkömmlich präparierten Katalysator F erhöhte Dispersion und verbesserte mechanische Eigenschaften bei höherem Umsatz und höherer Selektivität.

30

Tabelle III

Katalysatortyp	Katalysatordaten				Hydrierbedingungen				Hydrierergebnis				
	Härte (N)	Abrieb (%)	CuO (%)	Literg. (g/l)	Disp. (l)	Belastung (ml IPA/ml Kat. h)	T (°C)	HPA	NPG	1-BuOH	HPN	Umsatz	Selekt.
F Fallung	70	1	53	1125	24	0,25	130	1,18	94,8	0,81	0,71	98,82	95,9
Cu/NH <sub>3</sub>						0,35	130	1,83	93,7	0,91	0,7	98,17	95,4
G 2 x überst.	87	3	35,6	688	45	0,25	130	0,8	95,3	0,93	0,87	96,2	95,1
Cu/NH <sub>3</sub>						0,35	130	1,15	94,9	0,68	0,93	98,85	96,0
J Indip. Wetness	70	1	23,7	673	31	0,25	130	0,88	93,6	0,68	0,75	97,96	96,1
Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>						0,35	130	2,04	94,1	1,41	1	97,68	94,4
K 2 x überst.	41	1	24,9	609	5	0,25	130	6,68	87,7	0,8	1,22	93,32	94,4
Cu(OAc) <sub>2</sub>						0,25	130	1,47	93,6	0,79	0,95	98,53	95,0
L 2 x überst.	40	4,5	26,3	638	8	0,35	130	4,43	90,7	0,7	1,07	95,57	94,9
						0,45	130	7,5	87,3	0,74	1,24	82,5	94,4

1-BuOH: Isobutanol

HPN: Hydroxypropivalinsäureneopentylglykolester  
Cu/NH<sub>3</sub>: ammoniakalische Kupfercarbonatlösung

Im Vergleich der in überstehender Lösung getränkten Katalysatoren G und L zeigt der mit ammoniakalischer Kupfercarbonat-Lösung getränkten Katalysator G gegenüber dem mit ammoniakalischer Kupferacetat-Lösung getränkten Katalysator L deutliche Vorteile sowohl hinsichtlich der 5 erreichten Dispersion und der erhaltenen mechanischen Stabilität, wie auch bezüglich des Umsatzes und der Selektivität bei hohen Belastungen.

Beispiel 2.3: Hydrierung von i-Butanal (i-BA) und n-Butanal (n-BA)  
zu i-Butanol (i-Bol) und n-Butanol (n-Bol)

10

Hydriert wurde eine Mischung aus 12,5 Vol% i-Butanal und 87,5 Vol% n-Butanal. Dem Ausgangsgemisch wurden 20 ppm KOH zugegeben. Die Reaktion wurde in einem Volumen von 75 ml bei Sumpffahrweise im geraden Durchgang unter 50 bar Wasserstoffdruck durchgeführt. Die 15 Ergebnisse sind in Tabelle IV dargestellt.

Verglichen wurden nur Katalysatoren auf SiO<sub>2</sub>-Basis. Die Ausbeute ist bei den in überstehender Lösung unter Verwendung thermisch leicht 20 zersetzbare Kupferverbindungen getränkten Katalysatoren bei höheren Belastungen deutlich verbessert.

Bei dem in Tabelle IV angeführten Katalysator G' handelt es sich um den Katalysator G in reduziert/passivierter Form.

Tabelle IV

Bedingungen:			GC-Analytik (GC-FI%)						Aus-beute
Temp.: (°C)	Kat.	Bel.:	i-BA	n-BA	i-Bol	n-Bol	Sonst		
(Ausgangsmischung)			12,40	87,10	-	0,47	-	-	
5	150	M	0,33	0,22	1,27	11,40	86,60	0,51	98,00
	150	N	0,33	0,00	0,00	13,09	85,84	1,07	98,93
	140		0,42	0,29	1,51	12,70	82,40	3,10	95,10
	150		0,33	0,00	0,00	11,70	87,40	0,90	99,10
	150	G	0,42	0,00	0,00	13,30	86,40	0,30	99,70
	150		0,50	0,00	0,00	11,50	88,10	0,40	99,60
10	150		0,33	0,00	0,00	12,16	87,45	0,39	99,61
	140	G'	0,42	0,00	0,23	12,03	87,56	0,18	99,59
	150		0,50	0,00	0,19	13,00	86,53	0,28	99,53

Bel.: Belastung (ml Edukt/ml Kat·h)

Beispiel 2.4: Hydrierung von 2-Hydroxymethyl-2-methylbutanal zu 2-Methyl-2-ethyl-propandiol-1,3 (MEPD)

2-Hydroxymethyl-2-methylbutanal wurde in einer Lösung mit 35 Gew.-% Wasser und 22 Gew.-% Methanol, bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung, bei einem Reaktorvolumen von 75 ml in der Rieselfahrweise mit 20 Produktrückführung (Kreislauf = 1,2 l/h) hydriert. Dabei herrschte ein Wasserstoffdruck von 30 bar und es wurden 55 ml Katalysator verwendet. Die Ergebnisse sind in Tabelle V dargestellt.

Tabelle V

Katalysatortyp	Hydrierbedingungen		Hydrierergebnisse	
	Belastung (ml Edukt/ ml Kat·h)	T (°C)	Umsatz (%)	Selektivität (%)
G	0,2	130	100	96

**Beispiel 2.5:** Hydrierung von (8,9),(3,4)-Diformyl-[5,2,1,0<sup>2,6</sup>]tricyclodecan (TCD-Dialdehyd) zu (8,9),(3,4)-Bis(hydroxymethyl)-[5,2,1,0<sup>2,6</sup>]tricyclodecan (TCD-Diol)

5 Eine Lösung von 50 Gew.-% TCD-Dialdehyd in THF wurde bei einem Reaktorvolumen von 75 ml und geradem Durchgang in Sumpffahrweise zu TCD-Diol hydriert. Die Gewichtsprozentangaben sind auf das Gesamtgewicht der Lösung bezogen. Die Ergebnisse sind in Tabelle VI angegeben.

10

Tabelle VI

15	Katalysatortyp	Hydrierbedingungen		Umsatz %	Selekt. %
		Belastung [ml Edukt/ ml Kat h]	T [°C]		
	G	0,17 0,29	140 140	100 99	99 90

20 **Beispiel 2.7:** Hydrierung von 1-Formyl-1-hydroxymethyl-cyclopentan zu 1,1-Bis(hydroxymethyl)cyclopentan

25 Eine Lösung von 1-Formyl-1-hydroxymethyl-cyclopentan mit 27 Gew.-% Wasser und 30 Gew.-% Methanol, bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung, wurde bei einem Reaktorvolumen von 75 ml bei geradem Durchgang in Sumpffahrweise hydriert. Dabei herrschte ein Wasserstoffdruck von 50 bar und es wurden 55 ml Katalysator eingesetzt. Die Ergebnisse sind in Tabelle VII dargestellt.

Tabelle VII

Katalysatortyp	Hydrierbedingungen		Hydrierergebnisse	
	Belastung (ml Edukt/ ml Kat·h)	T (°C)	Umsatz (%)	Selektivität (%)
5	G	0,3	110	63
		0,3	140	93,3
		0,3	145	93,3
		0,22	145	99,3

10

Beispiel 2.8: Hydrierung von 2-Ethylhexenal zu 2-Ethylhexanol

2-Ethylhexenal wurde in einem Reaktorvolumen von 75 ml in geradem Durchgang bei Sumpffahrweise hydriert. Der Wasserstoffdruck betrug 15 dabei 50 bar. Das zu hydrierende 2-Ethylhexenal enthielt etwa 3 bis 4 ppm NaOH.

Die Katalysatoren G und O wurden dabei in reduziert-passivierter Form eingesetzt. Katalysator G' war ein in oxidischer Form eingesetzter und 20 erst im Reaktor vorreduzierter Katalysator, der ansonsten Katalysator G entsprach. Die Ergebnisse sind in Tabelle VIII dargestellt.

Auch hier wird deutlich, daß die in überstehender Lösung getränkten Katalysatoren G und G' hohen Umsatz und hohe Selektivität auch bei 25 hoher Belastung zeigen.

Tabelle VIII

			GC-Analytik (GC-FP%)					
T (°C)	Kat.	Bel.:	Sonst.	enal	anal	anol	Umsatz	Selekt.
150	G	0,20	3,45	1,37	0,88	94,30	98,63	95,61
		0,25	3,35	3,80	1,55	41,30	96,20	94,91
		0,25	3,85	1,49	0,76	93,90	98,51	95,32
		0,20	4,21	1,07	0,72	94,00	98,93	95,02
150	G'	0,25	3,25	0,60	0,00	96,15	99,40	96,73
		0,35	2,75	0,83	0,19	96,23	99,17	97,04
		0,50	2,82	0,85	0,53	95,70	99,15	96,52
150	O	0,20	3,15	0,26	4,66	91,93	99,74	92,17
		0,20	4,58	0,05	0,70	94,67	99,95	94,72
		0,25	3,80	0,30	4,10	91,80	99,70	92,08

10 enal: 2-Ethylhex-2-en-1-al  
 anal: 2-Ethylhexanal  
 anol: 2-Ethylhexanol

Beispiel 2.9: Hydrierung von Methyl-Ethylketon (MEK) zu sekundärem Butanol

15 Methyl-Ethylketon wurde in einem Reaktor mit einem Volumen von 75 ml zu sekundärem Butanol in Riesel-Kreislauffahrweise hydriert. Der Wasserstoffdruck betrug 40 bar. Es wurden 55 ml Katalysator verwendet. Die Ergebnisse sind in Tabelle IX dargestellt.

20

Tabelle IX

Katalysatortyp	Hydrierbedingungen		Hydrierergebnisse	
	Belastung (ml Edukt/ ml Kat·h)	T (°C)	Umsatz (%)	Selektivität (%)
25	G	0,15	130	99,5
		0,25	130	97,87
		0,35	130	96,23
		0,45	130	96,75

5

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Alkoholen durch die katalytische Hydrierung der entsprechenden Carbonylverbindungen bei erhöhter Temperatur und bei erhöhtem Druck in flüssiger Phase, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Katalysator verwendet, der Kupfer auf einem  $\text{SiO}_2$ -haltigen Trägermaterial in An- oder Abwesenheit eines oder mehrerer der Elemente Magnesium, Barium, Zink oder Chrom enthält.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Katalysator verwendet, der 5 bis 75 Gew.-% Kupfer, berechnet als  $\text{CuO}$  und 95 bis 25 Gew.-% Si, berechnet als  $\text{SiO}_2$ , jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des calcinierten Katalysators, enthält.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Katalysator verwendet, der außer Kupfer und Silicium eines oder mehrere der Elemente Magnesium, Barium, Zink oder Chrom enthält, wobei Magnesium in einer Menge von 0 bis 20 Gew.-%, berechnet als  $\text{MgO}$ , Barium in einer Menge von 0 bis 5 Gew.-%, berechnet als  $\text{BaO}$ , Zink in einer Menge von 0 bis 5 Gew.-%, berechnet als  $\text{ZnO}$ , und Chrom in einer Menge von 0 bis 5 Gew.-%, berechnet als  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des calcinierten Katalysators, enthalten ist, mit der Maßgabe, daß die Summe der Katalysatorbestandteile Kupfer, Silicium und,

soweit enthalten, Magnesium, Barium, Zink und Chrom 100 Gew.-% ergibt.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Katalysator verwendet, der 5 bis 50, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-% Kupfer, berechnet als CuO, und 50 bis 95, vorzugsweise 70 bis 95 Gew.-% Silicium, berechnet als SiO<sub>2</sub>, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des calcinierten Katalysators, enthält und durch Tränkung eines porösen Siliciumdioxid-Trägermaterials mit einer überstehenden wäßrigen Lösung einer thermisch leicht zersetzbaren Kupferverbindung und anschließende Trocknung und Calcinierung hergestellt worden ist, wobei die Calcinierung bei Temperaturen von 200 bis 400, vorzugsweise von 250 bis 350 °C erfolgt ist.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Katalysator verwendet, der durch Tränkung eines porösen Siliciumdioxid-Trägermaterials mit einer überstehenden wäßrigen Lösung einer thermisch leicht zersetzbaren Kupferverbindung unter Anwendung einer Tränkzeit von 2 bis 60, vorzugsweise von 5 bis 30 Minuten, anschließende Trocknung und Calcinierung, erhalten worden ist.
6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Katalysator verwendet, der durch Tränkung eines porösen Siliciumdioxid-Trägermaterials einer BET-Oberfläche von mehr als 100 m<sup>2</sup>/g mit einer überstehenden wäßrigen Lösung einer thermisch leicht zersetzbaren Kupferverbindung, anschließende Trocknung und Calcinierung erhalten worden ist.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Katalysator verwendet, der durch Tränkung eines porösen Siliciumdioxid-Trägermaterials mit einer wäßrigen, ammoniakalischen Kupfercarbonat-Lösung, anschließende Trocknung und 5 Calcinierung hergestellt worden ist.

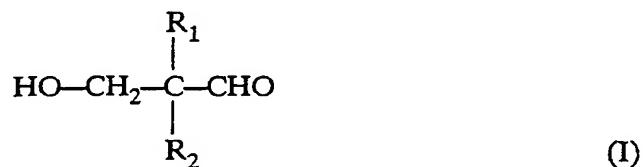
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man die Carbonylverbindungen bei einer Temperatur von 60 bis 200 °C und bei einem Druck von 1 bis 150 bar 10 hydriert und dabei in der flüssigen Phase einen pH-Wert von 4 bis 13 einhält.

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man bei der Hydrierung ein pH-Wert der 15 flüssigen Phase von 6 bis 12 einstellt.

10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man als Carbonylverbindungen C<sub>2</sub>- bis C<sub>20</sub>-Hydroxycarbonylverbindungen einsetzt und daraus die entsprechenden 20 Diole erzeugt.

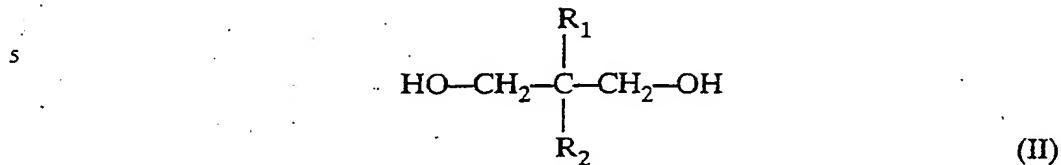
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß man als Carbonylverbindungen Hydroxypropionaldehyde der allgemeinen 25 Formel I

30



- 41 -

einsetzt und daraus 1,3-Propandiole der allgemeinen Formel II



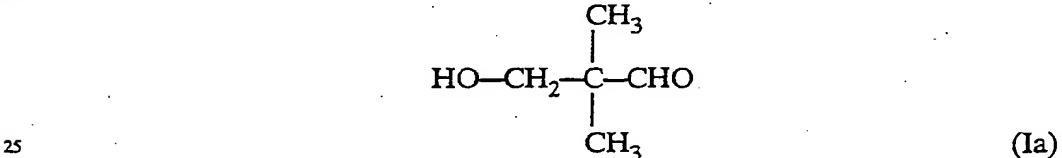
10

herstellt, worin die Reste  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  gleich oder verschieden sind und jeweils für Wasserstoff, eine  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_{24}$ -Alkyl-, eine  $\text{C}_6$ - bis  $\text{C}_{20}$ -Aryl- und/oder eine  $\text{C}_7$ - bis  $\text{C}_{12}$ -Aralkylgruppe stehen oder beide Reste  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  gemeinsam mit den benachbarten Kohlenstoffatomen einen 5 bis 10-gliedrigen alicyclischen Ring bilden.

15

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß man als Carbonylverbindung Hydroxypivalinaldehyd der Formel Ia

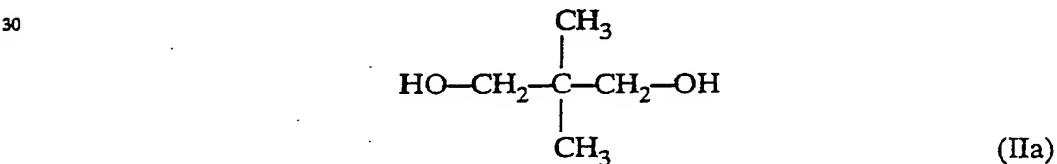
20



25

einsetzt und daraus Neopentylglykol der Formel IIa

30



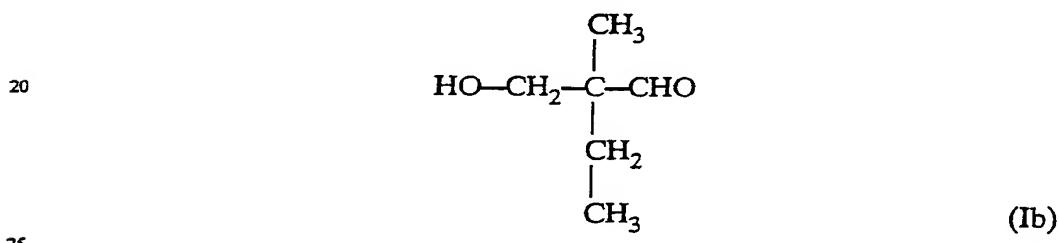
35

herstellt.

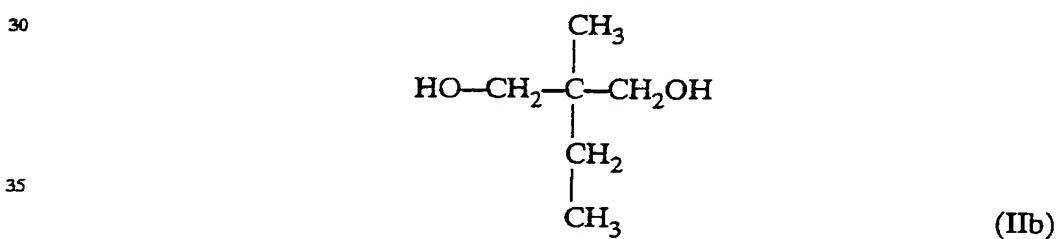
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man nacheinander

- Isobutyraldehyd und Formaldehyd wäßrig in Gegenwart von Trialkylamin umsetzt,
- 5 - das nicht umgesetzte Isobutyraldehyd aus der wäßrigen Lösung, vorzugsweise durch Destillation, abtrennt,
- die wäßrige Lösung der Umsetzung, die Hydroxypivalinaldehyd, Trialkylamin und andere Verunreinigungen und Nebenprodukte enthält, mit Wasserstoff in Gegenwart des Kupferkatalysators 10 hydriert, und
- aus der sich ergebenden wäßrigen Phase Neopentylglykol, vorzugsweise durch Destillation, gewinnt.

14. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß man als 15 Carbonylverbindung 2-Hydroxymethyl-2-methylbutanol der Formel Ib



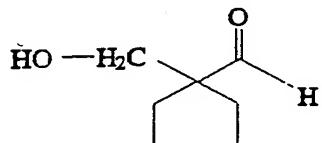
einsetzt und hieraus 2-Methyl-2-ethyl-propandiol-1,3 der Formel IIb



erzeugt.

15. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß man als Carbonylverbindung 1-Formyl-1-hydroxymethylcyclopentan der Formel Ic

5



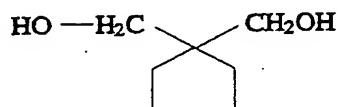
10

(Ic)

15

einsetzt und hieraus 1,1-Bis(hydroxymethyl)cyclopentan der Formel IIc

20



(IIc)

25

erzeugt.

30

16. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man als Carbonylverbindungen geradkettige oder verzweigte aliphatische Aldehyde oder Ketone mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen oder alicyclische C<sub>3</sub>- bis C<sub>12</sub>-Ketone einsetzt und hieraus die entsprechenden Alkohole erzeugt.

35

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man als Carbonylverbindungen n-Butanal oder i-Butanal oder n-Butanal bzw. i-Butanal enthaltende Gemische, die aus der Herstellung von n-Butanal bzw. i-Butanal stammen, einsetzt und hieraus die entsprechenden Alkohole erzeugt.

18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man als Carbonylverbindungen geradkettige oder verzweigte aliphatische C<sub>3</sub>- bis C<sub>12</sub>- $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonylverbindungen einsetzt und hieraus die entsprechenden gesättigten Alkohole erzeugt.  
5
19. Verfahren nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß man 2-Ethylhex-2-en-1-al oder ein 2-Ethylhex-2-en-1-al enthaltendes Gemisch, das aus dessen Herstellung stammt, zu 2-Ethylhexanol hydriert.
- 10 20. Verfahren nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß man 2-Propylhept-2-en-1-al oder ein 2-Propylhept-2-en-1-al enthaltendes Gemisch, das aus dessen Herstellung stammt, zu 2-Propylheptanol hydriert.

## GEÄNDERTE ANSPRÜCHE

[beim Internationalen Büro am 10.November 1995 (10.11.95) eingegangen,  
ursprüngliche Ansprüche 1-4 geändert; alle weiteren Ansprüche unverändert (7 seiten)]

5

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Alkoholen durch die katalytische Hydrierung der entsprechenden Carbonylverbindungen bei erhöhter Temperatur und bei erhöhtem Druck in flüssiger Phase, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Katalysator verwendet, der Kupfer auf einem  $\text{SiO}_2$ -haltigen Trägermaterial in An- oder Abwesenheit eines oder mehrerer der Elemente Magnesium, Barium, Zink oder Chrom enthält, wobei der Katalysator 5 bis 50, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-% Kupfer, berechnet als  $\text{CuO}$ , und 50 bis 95, vorzugsweise 70 bis 95 Gew.-% Silicium, berechnet als  $\text{SiO}_2$ , jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des calcinierten Katalysators, enthält und durch Tränkung eines porösen Siliciumdioxid-Trägermaterials mit einer überstehenden wäßrigen Lösung einer thermisch leicht zersetzbaren Kupferverbindung und anschließende Trocknung und Calcinierung hergestellt worden ist, wobei die Calcinierung bei Temperaturen von 200 bis 400, vorzugsweise von 250 bis 350 °C erfolgt ist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Katalysator verwendet, der 5 bis 75 Gew.-% Kupfer, berechnet als  $\text{CuO}$ , und 95 bis 25 Gew.-% Si, berechnet als  $\text{SiO}_2$ , jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des calcinierten Katalysators, enthält.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Summe der Bestandteile Kupfer, berechnet als  $\text{CuO}$ , und Silicium, berechnet als  $\text{SiO}_2$ , 100 Gew.-% ausmacht.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Katalysator verwendet, der außer Kupfer und Silicium eines oder mehrere der Elemente Magnesium, Barium, Zink oder Chrom enthält, wobei Magnesium in einer Menge von 0 bis 20 Gew.-%, berechnet als MgO, Barium in einer Menge von 0 bis 5 Gew.-%, berechnet als BaO, Zink in einer Menge von 0 bis 5 Gew.-%, berechnet als ZnO, und Chrom in einer Menge von 0 bis 5 Gew.-%, berechnet als Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des calcinierten Katalysators, enthalten ist, mit der Maßgabe, daß die Summe der Katalysatorbestandteile Kupfer, Silicium und, soweit enthalten, Magnesium, Barium, Zink und Chrom 100 Gew.-% ergibt.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Katalysator verwendet, der durch Tränkung eines porösen Siliciumdioxid-Trägermaterials mit einer überstehenden wäßrigen Lösung einer thermisch leicht zersetzbaren Kupferverbindung unter Anwendung einer Tränkzeit von 2 bis 60, vorzugsweise von 5 bis 30 Minuten, anschließende Trocknung und Calcinierung, erhalten worden ist.
6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Katalysator verwendet, der durch Tränkung eines porösen Siliciumdioxid-Trägermaterials einer BET-Oberfläche von mehr als 100 m<sup>2</sup>/g mit einer überstehenden wäßrigen Lösung einer thermisch leicht zersetzbaren Kupferverbindung, anschließende Trocknung und Calcinierung erhalten worden ist.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Katalysator verwendet, der durch Tränkung eines porösen Siliciumdioxid-Trägermaterials mit einer wäßrigen, ammoni-

kalischen Kupfercarbonat-Lösung, anschließende Trocknung und Calcinierung hergestellt worden ist.

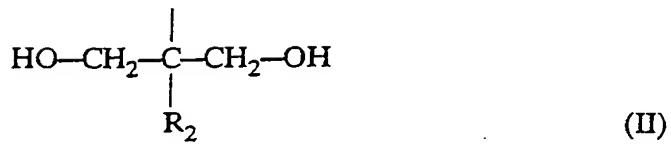
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man die Carbonylverbindungen bei einer Temperatur von 60 bis 200 °C und bei einem Druck von 1 bis 150 bar hydriert und dabei in der flüssigen Phase einen pH-Wert von 4 bis 13 einhält.
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man bei der Hydrierung ein pH-Wert der flüssigen Phase von 6 bis 12 einstellt.
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man als Carbonylverbindungen  $C_2$ - bis  $C_{20}$ -Hydroxycarbonylverbindungen einsetzt und daraus die entsprechenden Diole erzeugt.
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß man als Carbonylverbindungen Hydroxypropionaldehyde der allgemeinen Formel I



30

einsetzt und daraus 1,3-Propandiole der allgemeinen Formel II

$\text{R}_1$



5

herstellt, worin die Reste  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  gleich oder verschieden sind und jeweils für Wasserstoff, eine  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_{24}$ -Alkyl-, eine  $\text{C}_6$ - bis  $\text{C}_{20}$ -Aryl- und/oder eine  $\text{C}_7$  bis  $\text{C}_{12}$ -Aralkylgruppe stehen oder beide Reste  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  gemeinsam mit den benachbarten Kohlenstoffatomen einen 5 bis 10-gliedrigen alicyclischen Ring bilden.

→

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß man als Carbonylverbindung Hydroxypivalinaldehyd der Formel Ia

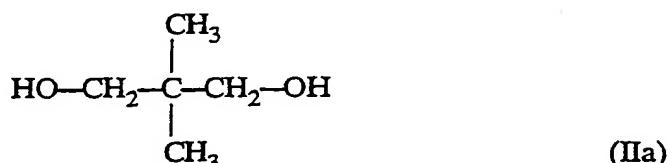
15



20

einsetzt und daraus Neopentylglykol der Formel IIa

25



30

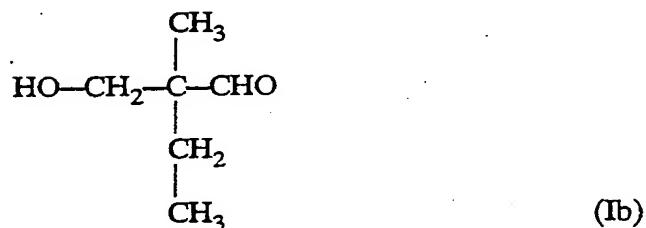
herstellt.

35 13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man nacheinander

- Isobutyraldehyd und Formaldehyd wäßrig in Gegenwart von Trialkylamin umsetzt,
- das nicht umgesetzte Isobutyraldehyd aus der wäßrigen Lösung, vorzugsweise durch Destillation, abtrennt,
- 5 - die wäßrige Lösung der Umsetzung, die Hydroxypivalinaldehyd, Trialkylamin und andere Verunreinigungen und Nebenprodukte enthält, mit Wasserstoff in Gegenwart des Kupferkatalysators hydriert, und
- aus der sich ergebenden wäßrigen Phase Neopentylglykol, vorzugsweise durch Destillation, gewinnt.

14. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß man als Carbonylverbindung 2-Hydroxymethyl-2-methylbutanol der Formel Ib

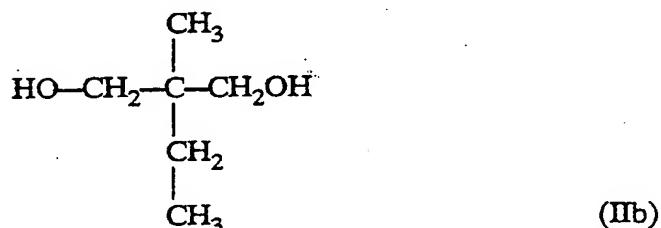
15



20

einsetzt und hieraus 2-Methyl-2-ethyl-propandiol-1,3 der Formel IIb

25

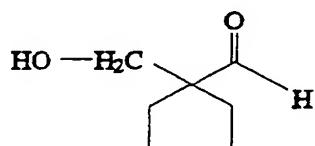


30

erzeugt.

15. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß man als Carbonylverbindung 1-Formyl-1-hydroxymethylcyclopentan der Formel Ic

5

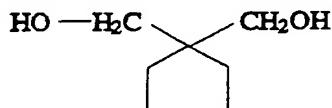


10

(Ic)

15 einsetzt und hieraus 1,1-Bis(hydroxymethyl)cyclopentan der Formel IIc

20



25

erzeugt.

16. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man als Carbonylverbindungen geradkettige oder verzweigte aliphatische Aldehyde oder Ketone mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen oder alicyclische  $C_3$ - bis  $C_{12}$ -Ketone einsetzt und hieraus die entsprechenden Alkohole erzeugt.

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man als Carbonylverbindungen n-Butanal oder i-Butanal oder n-Butanal bzw. i-Butanal enthaltende Gemische, die aus der Herstellung von n-Butanal bzw. i-Butanal stammen, einsetzt und hieraus die entsprechenden Alkohole erzeugt.

18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man als Carbonylverbindungen geradkettige oder verzweigte aliphatische  $C_3$ - bis  $C_{12}$ - $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonylverbindungen einsetzt und hieraus die entsprechenden gesättigten Alkohole erzeugt.  
5
19. Verfahren nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß man 2-Ethylhex-2-en-1-al oder ein 2-Ethylhex-2-en-1-al enthaltendes Gemisch, das aus dessen Herstellung stammt, zu 2-Ethylhexanol hydriert.
- 10 20. Verfahren nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß man 2-Propylhept-2-en-1-al oder ein 2-Propylhept-2-en-1-al enthaltendes Gemisch, das aus dessen Herstellung stammt, zu 2-Propylheptanol hydriert.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International Application No  
PCT/EP 95/01920

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 IPC 6 C07C29/141 C07C29/145 C07C31/20 C07C31/12 C07C31/27  
 C07C31/125

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 IPC 6 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB-A-570 669 (GESELLSCHAFT FÜR CHEMISCHE INDUSTRIE IN BASEL) 17 July 1945 see the whole document ---	1
X	DE-B-16 43 856 (CHEMISCHE WERKE HÜLS) 4 November 1971 cited in the application see claim 1; example 9 ---	1,8,9
X	DE-A-39 33 661 (HÜLS) 18 April 1991 see claim; example ---	1,8,9
X	US-A-2 040 913 (W.J. AMEND) 19 May 1936 see examples II,IV ---	1
X	EP-A-0 020 048 (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES) 10 December 1980 see claim 1; examples 9-17 ---	1
	-/-	

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*'E' earlier document but published on or after the international filing date
- \*'L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*'T' later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*'X' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*'Y' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*'&' document member of the same patent family

5

Date of the actual completion of the international search  
 31 August 1995

Date of mailing of the international search report  
 12.09.95

Name and mailing address of the ISA  
 European Patent Office, P.O. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer  
 English, R

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 95/01920

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE-B-25 38 253 (RUHRCHEMIE) 7 October 1976 see claim 1 ---	1
A	EP-A-0 044 444 (BASF) 27 January 1982 cited in the application see claim 1 -----	1, 11

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP 95/01920

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
GB-A-570669		NONE		
DE-B-1643856	04-11-71	NONE		
DE-A-3933661	18-04-91	NONE		
US-A-2040913	19-05-36	NONE		
EP-A-20048	10-12-80	JP-A-	55157326	08-12-80
DE-B-2538253	07-10-76	BE-A- FR-A, B GB-A- NL-A-	845401 2321939 1500884 7510796	21-02-77 25-03-77 15-02-78 02-03-77
EP-A-44444	27-01-82	DE-A- JP-C- JP-B- JP-A- US-A- US-A-	3027890 1602115 2022051 57053419 4386018 4386219	04-03-82 26-03-91 17-05-90 30-03-82 31-05-83 31-05-83

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Internationales Patentamt  
PCT/EP 95/01920

**A. KLASSEIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
IPK 6 C07C29/141 C07C29/145 C07C31/20 C07C31/12 C07C31/27  
C07C31/125

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationsystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 6 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	GB-A-570 669 (GESELLSCHAFT FÜR CHEMISCHE INDUSTRIE IN BASEL) 17.Juli 1945 siehe das ganze Dokument ---	1
X	DE-B-16 43 856 (CHEMISCHE WERKE HÜLS) 4.November 1971 in der Anmeldung erwähnt siehe Anspruch 1; Beispiel 9 ---	1,8,9
X	DE-A-39 33 661 (HÜLS) 18.April 1991 siehe Anspruch; Beispiel ---	1,8,9
X	US-A-2 040 913 (W.J. AMEND) 19.Mai 1936 siehe Beispiele II,IV ---	1
X	EP-A-0 020 048 (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES) 10.Dezember 1980 siehe Anspruch 1; Beispiele 9-17 ---	1
	-/-	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

'E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch das das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenharung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

'P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

'T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

'X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

'Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

'&' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
31.August 1995	12.09.95
Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 LIW Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter English, R

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inten	salen A:	ischen
PCT/EP 95/01920		

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE-B-25 38 253 (RUHRCHEMIE) 7.Okttober 1976 siehe Anspruch 1 ----	1
A	EP-A-0 044 444 (BASF) 27.Januar 1982 in der Anmeldung erwähnt siehe Anspruch 1 -----	1,11

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Amt für Patente

PCT/EP 95/01920

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
GB-A-570669		KEINE		
DE-B-1643856	04-11-71	KEINE		
DE-A-3933661	18-04-91	KEINE		
US-A-2040913	19-05-36	KEINE		
EP-A-20048	10-12-80	JP-A-	55157326	08-12-80
DE-B-2538253	07-10-76	BE-A- FR-A, B GB-A- NL-A-	845401 2321939 1500884 7510796	21-02-77 25-03-77 15-02-78 02-03-77
EP-A-44444	27-01-82	DE-A- JP-C- JP-B- JP-A- US-A- US-A-	3027890 1602115 2022051 57053419 4386018 4386219	04-03-82 26-03-91 17-05-90 30-03-82 31-05-83 31-05-83

THIS PAGE BLANK (USPTO)